

51

Int. Cl. 2:

C 08 F 251/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 42 595 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 42 595

21

Aktenzeichen:

P 27 42 595.2

22

Anmeldetag:

22. 9. 77

23

Offenlegungstag:

5. 4. 79

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymerisats aus Stärke und Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren

71

Anmelder:

Raanby, Bengt, Prof.; Mehrotra, Rakesh, Dr., Stockholm (Schweden)

74

Vertreter:

Cohausz, W., Dipl.-Ing.; Knauf, R., Dipl.-Ing.;  
Gerber, A., Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing.; Cohausz, H.B., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

gleich Anmelder

DE 27 42 595 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymerisaten aus Stärke oder durch Veresterung, Verätherung oder partiellen enzymatischen, chemischen oder termischen Abbau erhaltener Stärkederivaten und wenigstens einem Vinyl- oder Vinyliden-Monomer, dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfcopolymerisation bei Anwesenheit einer Mangan(III)-Polyphosphatkomplexverbindung als Initiator durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation mit wenigstens einem Monomer von der Gruppe: polymerisierbare Vinyl- und Vinylidennitrile, polymerisierbare Vinyl- und Vinylidenamide, Vinyl- und Vinylidenkarboxylsäuren, polymerisierbare Vinyl- und Vinylidenkarboxylsäureester, polymerisierbare Vinyl- und Vinylidenamine und Aminogruppen enthaltende Monomere, polymerisierbare Vinyl- und Vinylidenäther, Vinylpyridine, 1-Vinyl-2-Pyrrolidon, Maleinsäuren, Fumarsäuren, Styrol und Methylstyrol durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke in körniger Form eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke in gelatinisierter Form eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass die als Initiator verwendete Mangan(III)-Polyphosphatverbindung aus einer Manganverbindung und wenigstens einer Säure der Gruppe Pyrophosphorsäure, Triphosphorsäure und Metaphosphorsäure hergeleitet ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator durch Oxydation von Mangan(II)-Ionen mittels Mangan(VII)-Ionen in wässriger Lösung von Pyrophosphat-Ionen hergestellt ist.

2742595

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfcopolymerisation in einem wässrigen Medium, das eine Stärkekonzentration von 1 bis etwa 25 Gewicht-% hält, unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass pH auf einen Wert unter 7 eingestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass pH auf einen Wert im Bereich von 1 bis 2 eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine Konzentration der Mn (III)-Ionen im Reaktionsmedium im Bereich von  $5 \times 10^{-4}$  bis  $3 \times 10^{-2}$  Mol/L verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Konzentration freien Polyphosphats im Bereich von 0 bis etwa  $11 \times 10^{-2}$  Mol/L im Reaktionsmedium verwendet wird.

909814/0044

Bengt Rånby  
Stenhocksvägen 21

18262 Djursholm/Schweden

21. September 1977

Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymerisats  
aus Stärke und Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymerisates aus Stärke und Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren in Gegenwart eines Initiators.

Die Methoden zu pfropfcopolymerisieren Vinyl- und Vinyliden-Monomeren auf Stärke sind hauptsächlich von drei Typen: Ketteübertragung, physikalische Aktivierung, und chemische Aktivierung.

Wenn Pfropfcopolymere durch Ketteübertragung hergestellt werden, wird immer eine Mischung aus Vinyl- oder Vinyliden-Homopolymer zusammen mit dem Pfropfcopolymer erhalten. Physikalische Aktivierung umfasst mechanische Degradierung oder Gamma-Strahlung, z.B. durch Verwendung von  $^{60}\text{Co}$ , und bringt mit sich die Bildung von Mischungen von Stärkepfropfcopolymeren

809814/0044

und Blockmischpolymerisaten aus dem Monomer.

Prozesse, in welchen chemische Aktivierung verwendet wird, umfassen homolytische Oxydation von Stärke mit Persulfaten oder Hydrogenperoxygen und Ferro-Ion und Einführung von Hydrogenperoxydgruppen unter Verwendung von Ozon-Sauerstoff-Mischungen. Beide Methoden resultieren in einer Mischung von Pfropfmischpolymer und Vinylhomopolymer. Oxydation von Stärke mit  $Ce^{4+}$ -Ion ergibt eine spezifischere Aktivierung, und nur Pfropfcopolymerisate werden gebildet.  $Ce^{4+}$ -Salze sind aber sehr teuer und können ausserdem nur zusammen mit einer begrenzten Anzahl von Vinylmonomeren verwendet werden.

In der amerikanischen Patentschrift 3 457 198 wird die Verwendung eines saueren Mangan(III)-Polyphosphat als Initiator für die Pfropfcopolymerisation von Akrylmonomeren auf Cellulose vorgeschlagen. Eine Reaktion ist aber nur erhalten, wenn die makromolekulare Ketten durch die Gegenwart von Karboxyl-, Keto- oder Aldehydgruppen reaktive Positionen aufweisen. Die reaktiven Positionen werden durch eine milde Oxydation eingeführt, z.B. eine milde Behandlung mit Hypochlorit vor der Pfropfcopolymerisierung.

Gemäss der vorliegenden Erfindung hat es sich ergeben, dass ein Mangan(III)-Polyphosphat-Komplex als Initiator für Pfropfmischpolymerisation von Stärke mit vielen verschiedenen Vinyl- und Vinylidenmonomeren benutzt werden kann, ohne dass eine oxydative Vorbehandlung notwendig ist.

Die Erfindung sieht nun ein Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymers von Stärke mit Vinyl- oder Vinylidenmonomeren vor, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Vinyl- oder Vinylidenmonomer auf Stärke in Gegenwart von einem Mangan(III)-Polyphosphat-Komplex als Initiator pfropfcopolymerisiert wird.

Verschiedene Stärkequellen können als Ausgangsmaterial in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden wie z.B. Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke, Reisstärke oder Wachsstärke. Die Pfropfpolymerisation der Stärke kann mit der Stärke in körniger oder in gelatinierter Form geschehen. Die Reaktion kann auch mit chemisch oder physikalisch modifizierter Stärke durchgeführt werden, wie durch Wärme, Säure oder Enzyme degradierte Stärke, kaltwasserlösliche Stärke, und Stärkederivate wie ein Äther und Stärkeester.

In der Pfropfcopolymerisation nach der Erfindung kann jedes Vinyl- oder Vinylidenmonomer verwendet werden. Geeignete Beispiele sind: polymerisierbare Vinyl- und Vinylidennitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril; polymerisierbare Vinyl- und Vinylidenamide, wie Acrylamid und Methacrylamid; Vinyl- und Vinyliden-Karboxylsäuren, wie Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinylester und Vinylidenkarboxylsäureester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Methylacrylat und Methylmethacrylat; Vinyl- und Vinylidenamine oder Amingruppen enthaltende Monomere, wie kationische Methacrylatmonomere, wie Dimethylaminäthylmethacrylat; Vinyl- und Vinylidenäther, wie Vinyläther; Vinylpyridine, 1-Vinyl-2-Pyrrolidon; Maleinsäuren und Fumarsäuren; Styrol und Methylstyrol.

Einzelne Monomere oder Mischungen von Monomeren, einschliesslich Vinyl/Vinyl, Vinyl/Vinyliden und Vinyliden/Vinyliden können nach Wunsch verwendet werden.

Hauptmerkmale des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von Pfropfcopolymeren aus Stärke, unter Zugabe einer dreiwertigen Manganpolyphosphatkomplexverbindung als Initiator, sind seine Einfachheit, Spezifität, Vielfältigkeit und niedrige Kosten.

Die dreiwertige Manganpolyphosphatkomplexverbindung kann aus

Pyrophosphat, Tri-Polyphosphat oder Meta-Phosphaten hergestellt werden. Die Manganpyrophosphatkomplexverbindung, die aus leicht zugänglichen Rohstoffen hergestellt wird, wird vorgezogen. Somit wird der Manganpyrophosphat-Initiator durch Oxydation von Mangan(II)Ionen ( $Mn^{2+}$ ) z.B. aus Mangan(II)sulphat durch Permanganationen ( $Mn^{7+}$ ), z.B. aus Kaliumpermanganat, in einer Lösung von Pyrophosphat-Ionen, die aus Tetranatriumpyrophosphat erhältlich sind, hergestellt. Da alle diese chemischen Rohstoffe reichlich zu niedrigen Preisen zugänglich sind, ist der Initiator zur Synthese von Pfropfcopolymeren aus Stärke nach dem erfindungsgemässen Verfahren, z.B. Manganpyrophosphat, sehr billig.

Die Vielfältigkeit des erfindungsgemässen Verfahrens liegt in der weiten Reihe von Bedingungen die zur Synthese der Pfropfcopolymere angewandt werden können. Somit erhält man eine ganze Reihe verschiedener Arten von Pfropfcopolymeren, die durch Pfropfenparameter folgender Art gekennzeichnet werden können:

Prozent "add-on", das ist das Prozent von synthetischem Polymer im Pfropfcopolymer; der Pfropfwirkungsgrad, womit das Prozent von gesamtem während des Pfropfenreaktionsablaufes gebildetem, synthetischem Polymer, das auf die Stärke gepfropft wurde; die Pfropfenfrequenz, d.h. die Anzahl von Anhydroglykoseeinheiten je gepfropfte Kette; und die Mittelmolekulargewichte der gepfropften Zweige.

Die Pfropfcopolymerisation der Stärke nach dem erfindungsgemässen Verfahren wird in einer Mischung oder Lösung von Stärke in Wasser mit einer Konzentration an Gewicht zwischen 1 und 25 % durchgeführt. Um zu vermeiden, dass Sauerstoff die Pfropfcopolymerisation beeinflusst, wird die Luft durch ein Inertgas wie Stickstoff ferngehalten. Der pH-Wert des Reaktionsmediums wird auf einen Wert unter 7, vorzugsweise auf einen Wert zwischen 1 und 2, durch Zugabe von einer passenden Menge einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure eingestellt.

Der Manganpolyphosphat-Initiator kann dem Reaktionsmedium vor oder nach Zugabe des Monomers zugegeben werden, oder bei Intervallen während der Pfropfcopolymerisation. Die ursprüngliche Konzentration der dreiwertigen Manganionen in dem Reaktionsmedium kann von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  bis  $30 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter variieren, wobei die Konzentration des freien Polyphosphats; definiert als der Unterschied zwischen der gesamten Konzentration des zugegebenen Polyphosphats und dreimal der ursprünglichen Konzentration der dreiwertigen Manganionen, kann von 0 bis  $100 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter variieren. Die Konzentration des Monomers kann, abhängig von der Art des angewandten Monomers und des herzustellenden Pfropfcopolymers, innerhalb eines weiten Bereich variieren. Die Pfropfcopolymerisation aus Stärke kann bei Temperaturen von Zimmertemperatur bis  $60^{\circ}\text{C}$ , und vorzugsweise bei  $25-50^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Die Reaktionsdauer kann, abhängig von den übrigen Reaktionsbedingungen, von 30 bis 300 Minuten variieren. Nach dem Pfropfen kann das Produkt aus dem Medium durch übliche Methoden isoliert werden.

Bei gegebenen Reaktionsbedingungen kann Stärke mit ungesättigtem Monomer pfropfcopolymerisiert werden um Produkte herzustellen, die entweder erhöhte hydrophobe oder erhöhte hydrophile Eigenschaften oder ionischen Charakter (anionischen oder kationischen) aufweisen.

Somit erhöht das Pfropfen von Methylmethacrylat, Methylacrylat oder Acrylnitril auf Stärke die Hydrophobizität des Produktes. Demselben Produkt kann anionische Eigenschaften gegeben werden, z.B. durch Hydrolyse von Ester- oder Nitrilgruppen längs der gepfropften Ketten. Pfropfen mit Acrylamid kann zu erhöhter Hydrophilizität führen. Kationische Eigenschaften können den Substraten vermittelt werden durch Pfropfen mit Aminosubstituenten enthaltenden Monomeren, z.B., sauren Salzen der Dimethylaminoäthylmethacrylat, u.s.w.

Die folgenden Beispiele dienen zum Veranschaulichen der wesentlichen Merkmale der vorliegenden Erfindung.

909814/0044



BEISPIEL 1.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf natürliche Kartoffelstärke.

Der Initiator wurde folgendermassen hergestellt. 5 Ml einer Lösung von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, die durch Auflösung von 0,876 G  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 100 Ml destilliertem Wasser erhalten war, wurden einer Lösung von 2,89 G Natriumpyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) in 50 Ml destilliertem Wasser zugegeben. Der pH-Wert der erhaltenen Lösung wurde durch Zugabe von konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 6 eingestellt. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurden dann zu  $\text{Mn}^{3+}$  oxydiert, und zwar durch potentiometrisches Titrieren mit  $\text{Mn}^{7+}$ -Ionen, die durch Auflösen von 0,205 G  $\text{KMnO}_4$  in 100 Ml dest. Wasser erhalten waren. 5 Ml der Permanganatlösung waren erforderlich, und gaben eine Konzentration der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen von  $5,4 \cdot 10^{-3}$  Mol/L im fertigen Initiator.

5 Ml 95-97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden 1,05 L destilliertem Wasser zugegeben. 7,5 G (trocken berechnet) der natürlichen Kartoffelstärke wurden mit 100 Ml angesäuertem destilliertem Wasser in einem Reaktionskessel gemischt. Der Reaktionskessel war in einem Wasserbad bei  $30^\circ\text{C}$  thermostatiert und war mit einem Rührer, einem Kühler, einem Thermometer und einem Tropftrichter mit Stickstoffblasenanordnung versehen. Ein flotter Strom von Sauerstofffreiem Stickstoff wurde zuerst durch den Inhalt des Trichters und dann durch das Stärkegemisch im Reaktionskessel und schliesslich vom Systeme weg geleitet. Das Durchblasen dauerte 30 Minute. Währenddessen wurde die Temperatur im Reaktionskessel auf  $30^\circ\text{C}$  gebracht. Der Inhalt des Trichters wurde dann in den Kessel gelassen, und die Reaktion wurde unter einen langsamen  $\text{N}_2$ -Strom während 75 Minuten durchgeführt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 0,5 G in 25 Ml destilliertem Wasser aufgelöstem Hydrochinon beendet.

Die Produkte wurden filtriert, gründlich mit Wasser gewaschen,

909814/0044

und übernacht unter einem Strom von trockener Luft bei 60°C getrocknet. Das Gewicht des trockenen Produktes betrug 13,6 G. Um festzustellen dass dieses Produkt ein Pfropfcopolymer war, wurde das Produkt mit N,N-Dimethylformamid extrahiert, das ein gutes Lösungsmittel für Polyacrylnitril ist, während das Pfropfcopolymer darin unlöslich ist. Nur nebensächliche Mengen des Produktes waren in diesem Lösungsmittel löslich, was den grossen Pfropfenwirkungsgrad dieses Systems anzeigt.

Bei Abwesenheit von Substrat, aber übrigens genau denselben Bedingungen, wurden nur geringe Ausbeute des Polymers, d.h. Polyacrylnitril erhalten. Dies ist eine Indikation der hohen Spezifizität des Initiatorsystems.

Das Mittelmolekulargewicht, viscosimetrisch in N,N-Dimethylformamid bei 25°C festgestellt, war etwa 86 000.

#### BEISPIEL 2.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylamid auf natürliche Kartoffelstärke.

Das Polymerisationsverfahren war dasselbe wie in Beispiel 1 mit Ausnahme davon dass 10 G Acrylamid anstatt Acrylnitril als Pulver dem Reaktionskessel zugegeben wurde, wobei der Kessel anfänglich ein Gemisch aus Stärke in angesäuertem Wasser enthielt während der Initiator unter N<sub>2</sub>-Blasen im Tropftrichter aufbewahrt wurde.

Nach der Beendigung der Pfropfcopolymerisationsreaktion wurden die Produkte zentrifugiert und ein Teil der klaren Lösung in Methanol gefällt zum Feststellen der Menge gebildetes Homopolymer. 1,28 G Homopolymer hatten sich gebildet. Das Pfropfcopolymer wog 9,31 G, was ein "add-on" von 19,4% entspricht. Die gesamte Umsetzung von Acrylamid zu Polyacrylamid in der Pfropf-

reaktion betrug sich auf 30,8%.

Bei Abwesenheit von Substrat betrug sich die Umsetzung von Acrylamid zu Polyacrylamid bei übrigens denselben Bedingungen auf 21,6%.

### BEISPIEL 3.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Methylmethacrylat auf natürliche Kartoffelstärke.

Das Pfropfen von Methylmethacrylat auf Kartoffelstärke wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt mit der Ausnahme, dass 10 Ml gereinigtes Methylmethacrylat anstatt Acrylnitril angewandt wurden.

Eine Ausbeute von 12,4 G ergab sich, was einer Umsetzung von 52,1 % Monomer in Polymer entspricht. Keine Bildung von Polymer wurde bei Abwesenheit von Substrat beobachtet. Der Pfropfenwirkungsgrad betrug sich auf nahean 100 %.

### BEISPIEL 4.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Methylacrylat auf Kartoffelstärke.

Das Pfropfen von Methylacrylat auf Kartoffelstärke wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt mit der Ausnahme, dass 10 Ml methylacrylat anstatt Acrylnitril angewandt wurden.

Eine Ausbeute von 12,41 G ergab sich, was einer Umsetzung von 51,5 % Monomer in Polymethylacrylat entspricht. Bei Abwesenheit von Substrat wurde nur 0,6 % Methylacrylat in Polymer umgewandelt.

BEISPIEL 5.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf handelsübliche oxydierte Kartoffelstärke.

7,5 G handelsübliche oxydierte Kartoffelstärke, von AB STADEX, Schweden hergestellt und unter dem Warenzeichen FARINEX A 90 verkauft, und 10 Ml Acrylnitril wurden pfropfcopolymerisiert unter den Bedingungen gemäss des Beispiels 1, wobei eine Ausbeute von 13,0 G gewonnen wurde, was einem "add-on" von 40,9 % entspricht. Nur versäumbare Homopolymerisation wurde beobachtet, und eine Pfropfenwirkungsgrad nahe an 100 % wurde deshalb erhalten.

BEISPIEL 6.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf ein Stärkederivat.

Posamyl E, ein quarternäres kationaktives Derivat von natürlicher Kartoffelstärke, das durch Reaktion einer quarternären Ammoniumverbindung auf einen Substitutionsgrad entsprechend einem Stickstoffgehalt von 0,287 % an absolut trockene Stärke hergestellt worden war, wurde mit Acrylnitril pfropfcopolymerisiert.

7,5 G (trocken berechnet) Posamyl E gaben unter den Bedingungen gemäss des Beispiels 1 eine Ausbeute von 13,15 G, was einem "add-on" von 41,6 % entspricht. Nur versäumbare Homopolymerisation wurde beobachtet.

BEISPIEL 7.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf gelatinisierte Stärke.

7,5 G (trocken berechnet) natürliche Kartoffelstärke wurden in 100 Ml destilliertem Wasser durch Erwärmung auf 75°C gelatinisiert. Die Stärkedispersion wurde danach auf 30°C gekühlt. 0,5 Ml 95-97 % Schwefelsäure wurden der Dispersion zugegeben. Uebrigens wurde das Verfahren genau wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Eine Ausbeute von 10,4 G wurde erhalten, was einem "add-on" von 27,5 % entspricht. Nur versäumbare Homopolymerbildung wurde beobachtet.

#### BEISPIEL 8.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf Maisstärke.

Der Initiator wurde folgendermassen hergestellt:

1,623 G  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden in 100 Ml destilliertem Wasser aufgelöst. 25 Ml dieser  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen enthaltenden Lösung wurden 250 Ml einer Lösung zugegeben, die 6,691 G Natriumpyrophosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , enthielt. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurden sodann zu  $\text{Mn}^{3+}$  unter Anwendung potentiometrischen Titrieren mit nahean 25 Ml einer Lösung von  $\text{Mn}^{7+}$ -Ionen oxydiert, die durch Auflösung von 0,379 G  $\text{KMnO}_4$  in 100 Ml destilliertem Wasser erhalten wurde. Das Titrieren wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei eine  $\text{Mn}^{3+}$ -Konzentration in der Initiatorlösung von  $10 \cdot 10^{-3}$  Mol/L erhalten wurde.

20 G Maisstärke (trocken berechnet) wurden in 100 Ml angesäuertem Wasser, das durch Auflösung von 5 Ml 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 900 Ml destilliertem Wasser hergestellt wurde, aufgeschlämmt. 25 Ml von der nach oben hergestellten Initiatorlösung und 25 Ml Acrylnitril wurden in den Tropftrichter gebracht. Stickstoffgas wurde durch den Inhalt des Tropftrichters und auch durch die Maisstärkeaufschlämmung geleitet, um Sauerstoff aus dem

System zu verdrängen. Nach 30 Minuten  $N_2$ -Blasen wurden der Initiator und das Monomer in den Reaktionskessel gelassen, wonach die Reaktion während drei Stunden unter  $N_2$ -Atmosphäre fortschritt. Die Temperatur des Reaktionskessels wurde durch Kühlen auf 30 - 33°C gehalten. Das Produkt wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Produktes betrug sich auf 37,2 G, was eine Umsetzung von Monomer in Polymer von 86,0 % und ein "add-on" von 46,3 % andeutet. Bei Abwesenheit von Substrat, sonst aber unter denselben Bedingungen, war das Umwandeln von Acrylnitril in Polyacrylnitril versäumber, oder 3,5 %.

#### BEISPIEL 9.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf Weizenstärke.

Die Polymerisation wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 8 durchgeführt mit der Ausnahme, dass 20 G trockene Weizenstärke anstatt Maisstärke verwendet wurde,

37,1 G Produkt wurde gebildet, was einer Umsetzung von Monomer in Polymer von 85,5 % und einem "add-on" von 46,1 % entspricht.

Bei Abwesenheit von Stärke war die Polymerisation versäumber. Somit ist der Initiator nicht wirksam als Initiator zur Polymerisation von Acrylnitril bei Abwesenheit von Stärke.

#### BEISPIEL 10.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf Reisstärke.

Das polymerisationsverfahren wurde bei genau denselben

Bedingungen wie in Beispiel 8 mit der Ausnahme, dass 20 G trockene Reisstärke anstatt Maisstärke benutzt wurden, durchgeführt.

36,4 G Produkt wurde gebildet, was eine Umsetzung von Monomer in Polymer von 82 % und ein "add-on" von 45,05 % andeutet. Bei Abwesenheit von Substrat wurde eine versäumbare Umsetzung von Monomer in Homopolymer beobachtet.

#### BEISPIEL 11.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf Tapiokastärke.

Das Polymerisationsverfahren wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 8 durchgeführt mit Ausnahme davon, dass 20 G trockene Tapiokastärke anstatt Maisstärke eingesetzt wurden.

37,55 G Produkt wurde gebildet, was einer Umsetzung von Monomer in Polymer von 87,75 % und einem "add-on" von 46,7 % entspricht.

Bei Abwesenheit von Stärke war die Polymerisation versäumbar. Somit ist der Initiator nicht wirksam zur Polymerisation von Acrylnitril bei Abwesenheit von Stärke.

#### BEISPIEL 12.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf Wachsstärke.

Das Polymerisationsverfahren wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 8 durchgeführt mit Ausnahme davon, dass 20 G Wachsstärke anstatt Maisstärke verwendet wurde.

36,32 G Produkt wurde gebildet, was eine Umsetzung von Monomer in Polymer von 81,6 % und ein "add-on" von 44,9 % andeutet.

Bei Abwesenheit von Stärke war die Polymerisation versäumbar oder 3,5 %. Somit ist der Initiator nicht wirksam zum Polymerisieren von Acrylnitril bei Abwesenheit von Stärke.

#### BEISPIEL 13.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf chemisch modifizierte Stärke.

Acrylnitril wurde auf Kartoffelstärke, die in einer 2,3 % aktives Chlor enthaltenden alkalischen Hypochloritlösung oxydiert und dann mit Epichlorhydrin vernetzt worden war, unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 8 mit der Ausnahme, dass 20 G der obenerwähnten oxydierten Stärke anstatt Maisstärke eingesetzt wurden.

38,0 G Produkt wurde gebildet, was eine Umsetzung von Monomer in Polymer von 90 % und ein "add-on" von 47,4 % andeutet.

Bei Abwesenheit von Substrat wurde nur versäumbares Umwandeln von Monomer in Polymer beobachtet.

#### BEISPIEL 14.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf chemisch modifizierte Stärke.

Acrylnitril wurde auf Kartoffelstärke, die zunächst in einer 0,55 % aktives Chlor enthaltenden alkalischen Hypochloritlösung oxydiert und darauf mit Propylenoxyd auf einen Substitutionsgrad von 0,06 veräthert worden war, unter genau denselben



Bedingungen wie in Beispiel 8 durchgeführt mit Ausnahme davon, dass 20 G des obenerwähnten Stärkeproduktes eingesetzt wurde.

37,6 G wurde erhalten, d.h. eine Umsetzung von Monomer in Polymer von 88 % und ein "add-on" von 46,8 %.

Bei Abwesenheit von Substrat wurde nur versäumbare Bildung von Homopolymer beobachtet.

#### BEISPIEL 15.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf einen tertiären kationaktiven Stärkederivat.

Das Polymerisationsverfahren wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 8 durchgeführt mit Ausnahme davon, dass 20 G eines trockenen tertiären kationaktiven Derivats von Kartoffelstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,03 anstatt Maisstärke verwendet wurde.

36,9 G Produkt wurde erhalten, d.h. eine Umsetzung von Monomer in Polymer von 84,5 % und ein "add-on" von 45,8 %.

Bei Abwesenheit von Substrat wurde nur versäumbare Umsetzung in Homopolymer beobachtet.

#### BEISPIEL 16.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf einen Stärkeester.

Die Polymerisation wurde genau wie in Beispiel 8 durchgeführt mit der Ausnahme, dass 20 G (trockenes Gewicht) von einem 2,6 % Acetylgruppen enthaltenden Acetylester natürlicher Kartoffel-

stärke anstatt Maisstärke eingesetzt wurden.

37,3 G Produkt wurde erhalten, was einer Umsetzung von Monomer in Polymer von 86,5 % und einem "add-on" von 46,4 % entspricht.

Nur versäumlare Umsetzung von Monomer in Homopolymer wurde bei Abwesenheit von Substrat beobachtet.

#### BEISPIEL 17.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Methylacrylat auf Maisstärke.

Der Initiator wurde folgendermassen hergestellt:  
0,811 G  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde in 100 Ml destilliertem Wasser aufgelöst.  
25 Ml dieser Lösung wurden einer Lösung von 6,691 G Natrium-pyrophosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in 250 Ml destilliertem Wasser zugegeben. Der pH-Wert der erhaltenen Lösung wurde durch Zugabe von konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 6 eingestellt. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurden dann zu  $\text{Mn}^{3+}$  oxydiert durch potentiometrisches Titrieren mit  $\text{Mn}^{7+}$ -Ionen, die durch Auflösen von 0,189 G  $\text{KMnO}_4$  in 100 Ml destilliertem Wasser erhalten waren. 25 Ml der Permanganatlösung waren erforderlich und gaben eine Konzentration an  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen von  $5 \cdot 10^{-3}$ -Ionen von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/L im fertigen Initiator.

7,5 G (trockenes Gewicht) natürliche Maisstärke wurden zusammen mit 100 Ml nach Beispiel 8 angesäuertem destilliertem Wasser in einem Reaktionskessel aufgeschlämmt. 10 Ml Methylacrylat und 25 Ml der nach oben hergestellten Initiatorlösung wurden in einen Tropftrichter gebracht. Nach 15 Minuten  $\text{N}_2$ -Blasen durch die Aufschlammung und den Inhalt des Tropftrichters wurde der erwähnte Inhalt in den Reaktionskessel gelassen. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei  $30^\circ\text{C}$  wurden die Produkte filtriert, gewaschen und getrocknet.

10,5 G Produkt wurde erhalten, was einem "add-on" von 28,6 % entspricht.

909814/0044

Bei Abwesenheit von Substrat wurde versäumbare Umsetzung von Monomer in Homopolymer erhalten.

#### BEISPIEL 18.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Methylmethacrylat auf Maisstärke.

Das Polymerisationsverfahren wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 17 durchgeführt mit der Ausnahme, dass Methylmethacrylat als Monomer anstatt Methylacrylat eingesetzt wurde.

13,8 G Produkt wurde erhalten, was einem "add-on" von 45,6 % entspricht.

Bei Abwesenheit von Substrat aber übrigen unter denselben Bedingungen wurde kein Homopolymer gebildet.

#### BEISPIEL 19.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Acrylnitril auf gelatinisierte Stärke.

Der Initiator wurde folgendermassen hergestellt:

2,434 G  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden in 100 ml destilliertem Wasser aufgelöst. 25 ml dieser Lösung wurden einer Lösung von 6,691 G  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in 250 ml destilliertem Wasser zugegeben. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurden wie in Beispiel 1 oxydiert, wobei 25 ml einer durch Auflösen von 0,569 G  $\text{KMnO}_4$  in 100 ml destilliertes Wasser erhaltenen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erforderlich waren.

5 G (trockenes Gewicht) Kartoffelstärke wurden zusammen mit 5 ml destilliertem Wasser dem Reaktionskessel zugegeben.

25 Ml der Initiatorlösung zusammen mit 10 Ml gereinigtem Acrylnitrilmonomer wurden in eine Abteilung des Tropftrichters gebracht, und 25 Ml des nach Beispiel 8 angesäuerten Wassers wurden in die zweite Abteilung des Tropftrichters gebracht. Nach  $N_2$ -Blasen während 30 Minuten durch den Inhalt des Tropftrichters und des Reaktionskessels wurde die Temperatur des Wasserbades auf  $85^{\circ}C$  erhöht um die Stärkekörner zu gelatinisieren. Die gelatinisierte Stärke wurde zu  $30^{\circ}C$  gekühlt und der Inhalt des Tropftrichters wurde dem Reaktionskessel zugegeben. Die Reaktion wurde 3 Stunden in  $N_2$ -Atmosphäre geschehen lassen. Darauf wurden die Produkte filtriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und bis konstantes Gewicht bei  $60^{\circ}C$  getrocknet.

#### BEISPIEL 20.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Methylacrylat auf gelatinisierte Stärke.

Das Polymerisationsverfahren wurde unter genau denselben Bedingungen wie in Beispiel 19 durchgeführt mit der Ausnahme, dass 10 Ml Methylacrylat anstatt Acrylnitril eingesetzt wurden.

10,7 G trockenes Produkt wurde erhalten, was ein "add-on" von 53,1 % andeutet.

Bei Abwesenheit von Stärkesubstrat wurde nur versäumbare Umsetzung von Methylacrylat in Polymethylacrylat, oder 8 %, erhalten.

#### BEISPIEL 21.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Pfropfen von Methylmethacrylat auf gelatinisierte Stärke.

Das Polymerisationsverfahren wurde unter genau denselben

Bedingungen wie in Beispiel 19 durchgeführt mit der Ausnahme dass 10 Ml Methylmethacrylat anstatt Acrylnitril eingesetzt wurden.

9,5 G trockenes Produkt wurden erhalten, was einem "add-on" von 47 % entspricht.

Bei Abwesenheit von Stärkesubstrat wurde nur versäumbare Umsetzung oder etwa 1,0 % von Methylmethacrylat in Polymethylmethacrylat erhalten.

#### BEISPIEL 22.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das gleichzeitige Pfropfen von Acrylnitril und Acrylamid auf natürlich vorkommende Stärke.

20 G (trockenes Gewicht) natürlich vorkommende Kartoffelstärke wurden zusammen mit 100 Ml nach Beispiel 8 angesäuertem destilliertem Wasser in den Reaktionskessel gebracht. 25 Ml von der nach Beispiel 19 hergestellten Initiatorlösung und 25 Ml gereinigtes Acrylnitrilmonomer wurden in eine Abteilung des Tropftrichters gebracht. 10 Ml Acrylamidmonomer wurden in 25 Ml destilliertem Wasser aufgelöst und der zweiten Abteilung des Tropftrichters zugegeben. Nach  $N_2$ -Blasen 30 Minuten durch den Inhalt der beiden Abteilungen des Tropftrichters und durch die Aufschlämmung wurden das Acrylnitrilmonomer und die Initiatorlösung der Aufschlämmung zugegeben und 5 Minuten später wurde auch die Acrylamidlösung dem Reaktionskessel zugegeben. Die Reaktion wurde 3 Stunden in  $N_2$ -Atmosphäre geschehen lassen. Das Produkt wurde filtriert, gewaschen und getrocknet.

43,6 G trockenes Produkt wurde erhalten. C-, N-, H- und O-Analysen des Produktes ergaben, dass im Durchschnitt 39,2 % an Gewicht von Acrylnitril und 8,9 % an Gewicht von Acrylamid im gesamten Reaktionsprodukt auf das Kartoffelstärkesubstrat gepfropft worden waren.

909814/0044

BEISPIEL 23.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das gleichzeitige Pfropfen von Acrylnitril und Vinylacetat auf natürlich vorkommende Stärke.

20 G (trockenes Gewicht) natürlich vorkommende Kartoffelstärke wurden zusammen mit 100 Ml nach Beispiel 8 angesäuertem Wasser in den Reaktionskessel gebracht. 25 Ml der nach Beispiel 19 hergestellten Initiatorlösung, 25 Ml gereinigtes Acrylnitrilmonomer und 10 Ml destilliertes Vinylacetatmonomer wurden dem Tropftrichter zugegeben. Nach  $N_2$ -Blasen während 30 Minuten durch den Inhalt des Tropftrichters und durch die Aufschlammung wurde der erwähnte Inhalt dem Reaktionskessel zugegeben. Die Reaktion wurde 3 Stunden in  $N_2$ -Atmosphäre geschehen lassen. Die Produkte wurden filtriert und getrocknet.

34,5 G trockenes Produkt wurde erhalten. C-, H- und O-Analysen ergaben, dass im Durchschnitt 38,6 % an Gewicht von Acrylnitril und 4,3 % an Gewicht von Vinylacetat im gesamten Reaktionsprodukt auf das Kartoffelstärkesubstrat gepfropft worden waren.

BEISPIEL 24.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das gleichzeitige Pfropfen von Methylacrylat und Vinylacetat auf natürlich vorkommende Stärke.

7,5 G Kartoffelstärke wurden in den Reaktionskessel gebracht. 25 Ml der nach Beispiel 17 hergestellten Initiatorlösung und 10 Ml gereinigtes Vinylacetat wurden dem Tropftrichter zugegeben. Nach  $N_2$ -Blasen während 30 Minuten durch den Inhalt des Tropftrichters und durch die Aufschlammung, wurde der erwähnte Inhalt in den Reaktionskessel gelassen. Die Reaktion wurde in  $N_2$ -Atmosphäre 3 Stunden geschehen lassen. Darauf wurden die Produkte filtriert, gewaschen und getrocknet.

BEISPIEL 25.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das gleichzeitige Pfropfen von Acrylnitril und Styrol auf natürlich vorkommende Stärke.

20 G (trockenes Gewicht) Maisstärke und 100 Ml des nach Beispiel 8 angesäuerten Wassers wurden in einem Reaktionskessel aufgeschlämmt, der bei 30°C termostatiert war. 25 Ml der nach Beispiel 8 hergestellten Initiatorlösung, 25 Ml destilliertes Acrylnitril und 10 Ml destilliertes Styrol wurden dem Tropftrichter zugegeben. Uebrigens wurde das Polymerisationsverfahren genau wie in Beispiel 8 durchgeführt. Nach der Reaktion wurden die Produkten filtriert, gewaschen mit Wasser und Äthanol und über Nacht in einem Strom trockener Luft bei 60°C getrocknet.

42,6 G Produkt wurden erhalten und Analysen ergaben, dass ein im Durchschnitt aus 30,6 % Acrylnitril und 22,1 % Styrol bestehendes Copolymer im gesamten Reaktionsprodukt auf das Stärkesubstrat gepfropft worden war.

BEISPIEL 26.

Dieses Beispiel bezieht sich auf das gleichzeitige Pfropfen von Acrylnitril und Styrol auf oxydierte und vernetzte Stärke.

Das Verfahren wurde unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 25 durchgeführt mit der Ausnahme dass ein Substrat von oxydierter und vernetzter natürlich vorkommender Kartoffelstärke anstatt Maisstärke eingesetzt wurde.

45,3 G Produkt wurden erhalten, und Analysen ergaben dass ein im Durchschnitt 35,3 % Acrylnitril und 19,8 % Styrol enthaltendes Copolymer im gesamten Reaktionsprodukt auf das Stärkederivat gepfropft worden waren.





TRANSLATION

00 XII 24 B

C2068 GB

German OLS 27 42 595  
Filed: 22.9.77  
OLS published: 5.4.79  
B. Raanby & Mehrotra R

A process for the preparation of a graft copolymer of starch and vinyl or vinylidene monomers

Claims

1. A process for the preparation of graft copolymers of starch or starch derivatives obtained by esterification, etherification or by partial enzymatic, chemical or thermal degradation, and at least one vinyl or vinylidene monomer, characterised in that the graft copolymerisation is carried out in the presence of a manganese(III) polyphosphate complex compound as the initiator.
2. A process according to Claim 1, characterised in that the polymerisation is carried out with at least one monomer selected from the group comprising vinyl and vinylidene nitriles, polymerisable vinyl and vinylidene amides, vinyl and vinylidene carboxylic acids, polymerisable vinyl and vinylidene carboxylic acid esters, polymerisable vinyl and vinylidene amines and amino group-containing monomers, polymerisable vinyl and vinylidene ethers, vinyl pyridines, 1-vinyl-2-pyrrolidone, maleic acids, fumaric acids, styrene and methyl styrene.
3. A process according to either of Claims 1 and 2 characterised in that the starch is used in a granular form.
4. A process according to either of Claims 1 and 2 characterised in that the starch is used in gelatinised form.

5. A process according to one of Claims 1 to 4 characterised in that the manganese(III) polyphosphate compound used as the initiator is derived from a manganese compound and at least one acid in the group comprising pyrophosphoric acid, tripolyphosphoric acid and metaphosphoric acid.
6. A process according to one of Claims 1 to 5 characterised in that the initiator is obtained by oxidation of manganese(II) ions by manganese(VII) ions in an aqueous solution of pyrophosphate ions.
7. A process according to one of Claims 1 to 6 characterised in that the graft copolymerisation is carried out in an inert atmosphere in an aqueous medium having a starch concentration of from 1 to about 25% by weight.
8. A process according to Claim 7 characterised in that the pH is adjusted to a value of less than 7.
9. A process according to Claim 8, characterised in that the pH is adjusted to a value in the range from 1 to 2.
10. A process according to one of Claims 1 to 9 characterised in that the concentration of Mn(III) ions in the reaction medium is in the range from  $5 \times 10^{-4}$  to  $3 \times 10^{-2}$  mol/l.
11. A process according to one of Claims 1 to 10 characterised in that a concentration of free polyphosphate in the range from 0 to about  $11 \times 10^{-2}$  mol/l is used in the reaction medium.

---

This invention relates to a process for the preparation of a graft copolymer of starch and vinyl or vinylidene monomers in the presence of an initiator.

The methods that are available for graft-copolymerising vinyl and vinylidene monomers with starch fall into three main types: chain transfer, physical activation and chemical activation.

When graft copolymers are prepared by chain transfer, a mixture of vinyl or vinylidene homopolymer with the graft copolymer is in all cases obtained. Physical activation involves mechanical degradation or gamma-irradiation, for example using  $^{60}\text{Co}$ , and results in the formation of mixtures of starch graft copolymers and block copolymers of the monomer.

Processes in which chemical activation is used involve the homolytic oxidation of starch with persulphates or hydrogen peroxide and ferro ion, and the introduction of hydrogen peroxide groups by using ozone-oxygen mixtures. Both methods result in a mixture of graft copolymer and vinyl homopolymer. The oxidation of starch with  $\text{Ce}^{4+}$  ion gives more specific activation and only graft copolymers are formed. However,  $\text{Ce}^{4+}$  salts are very expensive and in any case they can only be used with a limited number of vinyl monomers.

US Patent specification No. 3,457,198 proposes the use of an acid manganese(III) polyphosphate as the initiator for the graft copolymerisation of acrylic monomers with cellulose. However, a reaction takes place only if the macromolecular chains have reactive sites by virtue of the presence of carboxyl, keto or aldehyde groups. The reactive sites are introduced by mild oxidation, for example mild treatment with hypochlorite before the graft polymerisation.

In accordance with the present invention it has been found that a manganese(III) polyphosphate complex can be used as an initiator for the graft copolymerisation of starch with a variety of vinyl and vinylidene monomers, without the need for oxidative pretreatment.

Consequently, the invention provides a process for the preparation of a graft copolymer of starch with vinyl or vinylidene monomers, characterised in that at least one vinyl or vinylidene monomer is graft copolymerised onto starch in the presence of a manganese(III) polyphosphate complex as the initiator.

Various sources of starch can be used as the starting material for the process of the invention, such as for example potato starch, corn starch, wheat starch, rice starch and waxy starch. The graft polymerisation of starch can be carried out with the starch in granular or gelatinized form. The reaction can also be carried out with chemically or physically modified starch, for example starch degraded by means of heat, acid or enzymes, cold-water-soluble starch and starch derivatives such as an ether and starch ester.

Any vinyl or vinylidene monomer can be used in the graft polymerisation in accordance with the invention. Useful examples are: polymerisable vinyl and vinylidene nitriles such as acrylonitrile and methacrylonitrile; polymerisable vinyl and vinylidene amides such as acrylamide and methacrylamide; vinyl and vinylidene carboxylic acids such as acrylic acid and methacrylic acid; vinyl esters and vinylidene carboxylic acid esters such as vinyl acetate and vinyl propionate, methylacrylate and methylmethacrylate; monomers containing vinyl and vinylidene amines or amine groups, such as cationic methacrylate monomers such as dimethylaminoethylmethacrylate; vinyl and vinylidene ethers such as vinyl ether; vinyl pyridine, 1-vinyl-2-pyrrolidone; maleic acids and fumaric acids; styrene and methylstyrene.

Individual monomers or mixtures of monomers, including vinyl/vinyl, vinyl/vinylidene and vinylidene/vinylidene, can be used if desired.

The main features of the process of the invention for the preparation of starch graft copolymers with the use of a trivalent manganese polyphosphate complex compound as the initiator are its simplicity, specificity, versatility, and low cost.

The trivalent manganese polyphosphate complex compound can be obtained from pyrophosphate, tripolyphosphate or metaphosphates. The manganese pyrophosphate complex compound, which is obtained from readily available raw materials, is preferred. Thus, the manganese pyrophosphate initiator is prepared by oxidation of manganese(II) ions ( $Mn^{2+}$ ) for example from manganese(II) sulphate by permanganate ions ( $Mn^{7+}$ ) supplied for example by potassium permanganate, in a solution of pyrophosphate ions that can be supplied by tetrasodium pyrophosphate. Since all of these chemical raw materials are freely available at a

low price, the initiator used to synthesise starch graft copolymers in the process of the invention, for example manganese pyrophosphate, is very cheap.

The versatility of the process of the invention lies in the broad range of conditions that can be used to synthesise the graft copolymers. A range of different kinds of graft copolymer is thereby obtained and can be characterised by the following grafting parameters:

Percent add-on, that is to say the percentage of synthetic polymer in the graft copolymer; the grafting efficiency, ie the percentage of total synthetic polymer formed during the graft reaction that is grafted onto starch; the graft rate, ie the number of anhydroglucose units per grafted chain; and the mean molecular weight of the grafted branches.

The graft copolymerisation of starch in the process of the invention is carried out in a mixture or solution of starch in water, with a concentration by weight of between 1 and 25%. To prevent oxygen affecting the graft copolymerisation, air is excluded with an inert gas such as nitrogen. The pH of the reaction medium is adjusted to a value below 7 and preferably to a value between 1 and 2 by the addition of an appropriate amount of a mineral acid such as sulphuric acid, phosphoric acid, nitric acid, or hydrochloric acid.

The manganese polyphosphate initiator can be added to the reaction medium before or after addition of the monomer, or at intervals during the graft copolymerisation. The original concentration of trivalent manganese ion in the reaction medium can vary between  $0.5 \times 10^{-3}$  and  $30 \times 10^{-3}$  mol/litre, and the concentration of free polyphosphate - defined as the difference between the total concentration of the polyphosphate added and three times the original concentration of trivalent manganese ions - can vary from 0 to  $100 \times 10^{-3}$  mol/litre. The monomer concentration can vary over a broad range, depending on the nature of the monomer used and the graft copolymer that is to be produced. The graft copolymerisation of starch can be carried out at temperatures ranging from room temperature to 60 °C, and preferably it is carried out at a temperature of from 25 to 50 °C. The reaction time can vary from 30 to 300 minutes, depending on the other reaction conditions. After grafting, the product can be isolated from the medium by conventional methods.

Under certain reaction conditions, starch can be graft copolymerised with unsaturated monomer to give products that have either improved hydrophobic or improved hydrophilic properties or an ionic character (anionic or cationic).

For example, grafting methyl methacrylate, methylacrylate or acrylonitrile to starch increases the hydrophobicity of the product. Anionic properties can be conferred on the same product, for example by hydrolysis of ester or nitrile groups along the grafted chains. Grafting with acrylamide can result in improved hydrophilicity. Cationic properties can be conferred onto substrates by grafting monomers that contain amino substituents, for example acid salts of dimethylaminoethylmethacrylate and the like.

The examples that now follow illustrate the essential features of the present invention.

#### Example 1

This example relates to the grafting of acrylonitrile to natural potato starch.

The initiator was prepared in the following manner: 5 ml of a solution of  $\text{Mn}^{2+}$  ions, obtained by dissolving 0.876 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml of distilled water, were added to a solution of 2.89 g of sodium pyrophosphate ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) in 50 ml of distilled water. The pH of the resulting solution was adjusted to 6 by adding concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The  $\text{Mn}^{2+}$  ions were then oxidised to  $\text{Mn}^{3+}$  by potentiometric titration with  $\text{Mn}^{7+}$  ions obtained by dissolving 0.205 g  $\text{KMnO}_4$  in 100 ml of distilled water. 5 ml of the permanganate solution were required and gave a  $\text{Mn}^{3+}$  ion concentration of  $5.4 \times 10^{-3}$  mol/l in the finished initiator.

5 ml of 95-97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were added to 1.05 l of distilled water. 7.5 g (calculated on the dry weight) of natural potato starch were mixed with 100 ml of acidified distilled water in a reaction vessel. The reaction vessel was thermostated on a water bath at 30 °C and was fitted with a stirrer, a condenser, a thermometer and a dropping funnel with a nitrogen bubbling arrangement. A brisk stream of oxygen-free nitrogen was passed first through the contents of the funnel, then through the starch mixture in the reaction vessel, and was then removed from the system. Nitrogen was passed through for 30 minutes. During this time, the temperature in

the reaction vessel was adjusted to 30 °C. The contents of the funnel was then run into the vessel and the reaction was carried out for 75 minutes under a slow flow of N<sub>2</sub>. The polymerisation was terminated by adding 0.5 g of hydroquinone dissolved in 25 ml of distilled water.

The products were filtered, thoroughly washed with water, and dried overnight under a stream of dry air at 60 °C. The weight of the dried product was 13.6 g. In order to establish that this product was a graft copolymer, the product was extracted with N,N-dimethylformamide which is a good solvent for polyacrylonitrile whilst the graft copolymer is insoluble therein. Only negligible amounts of the product were soluble in this solvent, thus demonstrating the great grafting efficiency of this system.

In the absence of substrate but under otherwise identical conditions, only a small yield of polymer, namely polyacrylonitrile, was obtained. This demonstrates the high specificity of the initiator system.

The mean molecular weight, measured viscometrically in N,N-dimethylformamide at 25 °C, was about 86,000.

### Example 2

This example relates to the grafting of acrylamide to natural potato starch.

The polymerisation process was the same as in Example 1, with the difference that 10 g of acrylamide was added in powder form to the reaction vessel instead of acrylonitrile; the vessel initially contained a mixture of starch in acidified water, while the initiator was kept under N<sub>2</sub> in the dropping funnel.

After the graft copolymerisation reaction, the product was centrifuged and part of the clear solution was precipitated in methanol to determine the amount of homopolymer formed.

1.28 g of homopolymer had been formed. The graft copolymer weighed 9.31 g, corresponding to an add-on of 19.4%. The total conversion of acrylamide to polyacrylamide in the graft reaction was 30.8%.

In the absence of substrate, the conversion of acrylamide to polyacrylamide under otherwise identical conditions was 21.6%.

### Example 3

This example relates to the grafting of methylmethacrylate to natural potato starch.

Methylmethacrylate was grafted onto potato starch under conditions identical to those in Example 1 but with the difference that 10 ml of purified methylmethacrylate were used instead of acrylonitrile.

A yield of 12.4 g was obtained, corresponding to a 52.1% conversion of monomer to polymer. No polymer formation was observed in the absence of substrate. The grafting efficiency was nearly 100%.

### Example 4

This example relates to the grafting of methyl acrylate to potato starch.

Methyl acrylate was grafted to potato starch under conditions identical to those in Example 1 but with the difference that 10 ml of methyl acrylate were used instead of acrylonitrile.

A yield of 12.41 g was obtained, corresponding to a 51.5% conversion of monomer to polymethyl acrylate. In the absence of substrate, only 0.6% of the methyl acrylate was converted into polymer.



#### Example 5

This example relates to the grafting of acrylonitrile to commercial oxidised potato starch.

7.5 g of a commercial oxidised potato starch manufactured by AB STADEX, Sweden, and sold under the trade name FARINEX A 90 and 10 ml of acrylonitrile were graft copolymerised under the same conditions as described in Example 1, giving a yield of 13.0 g which was equivalent to an add-on of 40.9%. Only negligible homopolymerisation was observed to have taken place, with the result that a grafting efficiency of nearly 100% was obtained.

#### Example 6

This example relates to the grafting of acrylonitrile onto a starch derivative.

Posamyl E, a quaternary cationic derivative of natural potato starch obtained by reacting a quaternary ammonium compound to a degree of substitution corresponding to a nitrogen content of 0.287% with bone dry starch, was graft copolymerised with acrylonitrile.

Under the conditions of Example 1, 7.5 g (calculated dry) of Posamyl E gave a yield of 13.15 g, which corresponds to an add-on of 41.6%. Only negligible homopolymerisation was observed.

#### Example 7

This example relates to the grafting of acrylonitrile to gelatinised starch.

7.5 g (dry) of natural potato starch were gelatinised in 100 ml of distilled water by heating to 75 °C. The starch dispersion was then cooled to 30 °C. 0.5 ml of 95-97% sulphuric acid were added to the dispersion. Otherwise the process was exactly the same as in Example 1.

A yield of 10.4 g was obtained, equivalent to an add-on of 27.5%. Only negligible homopolymerisation was observed.

#### Example 8

This example relates to the grafting of acrylonitrile to corn starch.

The initiator was prepared as follows:

1.623 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were dissolved in 100 ml of distilled water. 25 ml of this  $\text{Mn}^{2+}$  ion-containing solution were added to 250 ml of a solution containing 6.691 g of sodium pyrophosphate,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . The  $\text{Mn}^{2+}$  ions were then oxidised to  $\text{Mn}^{3+}$  using potentiometric titration with nearly 25 ml of a solution of  $\text{Mn}^{7+}$  ions obtained by dissolving 0.379 g  $\text{KMnO}_4$  in 100 ml of distilled water. The titration was carried out as described in Example 1, and a  $\text{Mn}^{3+}$  concentration of  $10 \times 10^{-3}$  mol/litre in the initiator solution was obtained.

20 g of corn starch (dry) were suspended in 100 ml of acidified water obtained by dissolving 5 ml of 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 900 ml of distilled water. 25 ml of the initiator solution prepared as above and 25 ml of acrylonitrile were introduced into the dropping funnel. Nitrogen gas was passed through the contents of the dropping funnel and through the corn starch suspension in order to displace oxygen from the system. After  $\text{N}_2$  had been admitted for 30 minutes, the initiator and the monomer were fed into the reaction vessel, after which the reaction was allowed to proceed for 3 hours under  $\text{N}_2$ . The temperature of the reaction vessel was held at 30-33 °C with cooling. The product was filtered, washed, dried and weighed. The weight of the product was 37.2 g, pointing to an 86.0% conversion of monomer to polymer and an addition of 46.3%. In the absence of substrate and under otherwise identical conditions, the conversion of acrylonitrile to polyacrylonitrile was negligible, or 3.5%.

#### Example 9

This example relates to the grafting of acrylonitrile to wheat starch.

The polymerisation was carried out under exactly the same conditions as in Example 8, but with the difference that 20 g of dry wheat starch were used instead of corn starch.

37.1 g of product was formed, corresponding to a monomer to polymer conversion of 85.5% and an add-on of 46.1%.

In the absence of starch, polymerisation was negligible. Thus the initiator is not effective as an initiator of acrylonitrile polymerisation if starch is absent.

#### Example 10

This example relates to the grafting of acrylonitrile to rice starch.

The polymerisation process was carried out under exactly the same conditions as those in Example 8 but with the difference that 20 g of dry rice starch were used instead of corn starch.

36.4 g of product were formed, which is indicative of a monomer to polymer conversion of 82% and an add-on of 45.05%. In the absence of substrate, negligible conversion of monomer to homopolymer was observed.

#### Example 11

This example relates to the grafting of acrylonitrile to tapioca starch.

The polymerisation process was carried out under exactly the same conditions as those in Example 8 but with the difference that 20 g of dry tapioca starch were used instead of corn starch.

37.55 g of product were formed, corresponding to a monomer to polymer conversion of 87.75% and an add-on of 46.7%.

In the absence of substrate, polymerisation was negligible. This means that the initiator is not effective for acrylonitrile polymerisation in the absence of starch.

#### Example 12

This example relates to the grafting of acrylonitrile to waxy starch.

The polymerisation process was carried out under exactly the same conditions as those in Example 8 but with the difference that 20 g of waxy starch were used instead of corn starch.

36.32 g of product were formed, which is indicative of a monomer to polymer conversion of 81.6% and an add-on of 44.9%.

In the absence of starch, polymerisation was negligible or 3.5%. This means that the initiator is not effective for acrylonitrile polymerisation in the absence of starch.

#### Example 13

This example relates to the grafting of acrylonitrile to chemically modified starch.

Acrylonitrile was {grafted} onto potato starch which had been oxidised in an alkaline hypochlorite solution containing 2.3% of activated chlorine and then cross-linked with epichlorhydrin, using exactly the same conditions as in Example 8 but with the difference that 20 g of the aforesaid oxidised starch were used instead of corn starch.

38.0 g of product were formed, which indicated a monomer to polymer conversion of 90% and an add-on of 47.4%.

In the absence of substrate, only negligible conversion of monomer to polymer was observed.

#### Example 14

This example relates to the grafting of acrylonitrile to chemically-modified starch.

Acrylonitrile was {grafted} onto potato starch which had first been oxidised in an alkaline hypochlorite solution containing 0.55% of activated chlorine and then etherified with propylene oxide to a degree of substitution of 0.06, using conditions which were exactly the

same as those in Example 8, but with the difference that 20 g of the above starch product were used.

37.6 g were obtained, so that the monomer to polymer conversion was 88% and the add-on 46.8%.

In the absence of substrate, only negligible homopolymer formation was observed.

#### Example 15

This example relates to the grafting of acrylonitrile to a tertiary cationic starch derivative.

The polymerisation was carried out under the same conditions as in Example 8, with the difference that 20 g of a dry tertiary cationic derivative of potato starch having a degree of substitution of 0.03 was used instead of corn starch.

36.9 g of product were obtained, in other words the monomer to polymer conversion was 84.5% and the add-on was 45.8%.

Only negligible conversion to the homopolymer took place in the absence of substrate.

#### Example 16

This example relates to the grafting of acrylonitrile to a starch ester.

The polymerisation was carried out in exactly the same manner as in Example 8, but with the difference that 20 g (dry) of an acetyl ester of natural potato starch containing 2.6% acetyl groups were used instead of corn starch.

37.3 g of product were obtained, corresponding to a monomer to polymer conversion of 86.5% and an add-on of 46.4%.

Only negligible conversion of monomer to homopolymer was observed in the absence of substrate.

#### Example 17

This example relates to the grafting of methyl acrylate to corn starch.

The initiator was prepared in the following manner: 0.811 g of  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was dissolved in 100 ml of distilled water. 25 ml of this solution were added to a solution of 6.691 g of sodium pyrophosphate  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in 250 ml of distilled water. The pH of the resulting solution was adjusted to 6 by adding conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The  $\text{Mn}^{2+}$  ions were then oxidised to  $\text{Mn}^{3+}$  by potentiometric titration with  $\text{Mn}^{7+}$  ions which had been obtained by dissolving 0.189 g  $\text{KMnO}_4$  in 100 ml of distilled water. 25 ml of permanganate solution were required and gave a  $\text{Mn}^{3+}$  ion concentration of  $5 \times 10^{-3}$  mol/l in the final initiator.

In a reaction vessel, 7.5 g (dry weight) of natural corn starch were suspended in 100 ml of the acidified distilled water used in Example 8. 10 ml of methyl acrylate and 25 ml of the initiator solution obtained as described hereinabove were introduced into a dropping funnel. After  $\text{N}_2$  had been passed through the suspension and the contents of the dropping funnel for 15 minutes, the aforesaid content was introduced into the reaction vessel. After a reaction time of 2 hours at  $30^\circ\text{C}$  the products were filtered, washed and dried.

10.5 g of product were obtained, corresponding to an add-on of 28.6%.

In the absence of substrate, negligible monomer to homopolymer conversion was observed.

#### Example 18

This example relates to the grafting of methyl methacrylate to corn starch.

The polymerisation process was carried out under exactly the same conditions as in Example 17, but with the difference that methyl methacrylate was used as the monomer instead of methyl acrylate.

13.8 g of product were obtained, corresponding to an add-on of 45.6%.

In the absence of substrate, but under otherwise identical conditions, no homopolymer was formed.

#### Example 19

This example relates to the grafting of acrylonitrile to gelatinised starch.

The initiator was prepared in the following manner:

2.434 g of  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were dissolved in 100 ml of distilled water. 25 ml of this solution were added to a solution of 6.691 g of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in 250 ml distilled water. The  $\text{Mn}^{2+}$  ions were oxidised as in Example 1, requiring 25 ml of a  $\text{KMnO}_4$  solution obtained by dissolving 0.569 g  $\text{KMnO}_4$  in 100 ml of distilled water.

5 g (dry weight) of potato starch were added to the reaction vessel together with ..5<sup>1</sup> ml of distilled water.

25 ml of the initiator solution, together with 10 ml of purified acrylonitrile monomer were introduced into a section of the dropping funnel, and 25 ml of the acidified water described in Example 8 were introduced into the second section of the dropping funnel. After  $\text{N}_2$  had been passed through the contents of the dropping funnel and reaction vessel for 30 minutes, the temperature of the water bath was raised to 85 °C in order to gelatinise the starch grains. The gelatinised starch was cooled to 30 °C and the contents of the dropping funnel were introduced into the reaction vessel. The reaction was allowed to proceed for 3 hours under a  $\text{N}_2$  atmosphere. The products were then filtered, washed with methanol and water, and dried to constant weight at 60 °C.

---

<sup>1</sup> Translator's note: illegible

#### Example 20

This example relates to the grafting of methyl acrylate to gelatinised starch.

The polymerisation process was carried out under the same conditions as in Example 19 but with the difference that 10 ml of methyl acrylate were used instead of acrylonitrile.

10.7 g of dry product were obtained, which indicates an add-on of 53.1%.

In the absence of starch substrate, only a negligible or 8% conversion of methyl acrylate to polymethylacrylate was obtained.

#### Example 21

This example relates to the grafting of methyl methacrylate to gelatinised starch.

The polymerisation process was carried out under the same conditions as in Example 19, but with the difference that 10 ml of methyl methacrylate were used instead of acrylonitrile.

9.5 g of dry product were obtained, corresponding to an add-on of 47%.

In the absence of starch substrate, only a negligible or approximately 1.0% conversion of methyl methacrylate to polymethylmethacrylate was obtained.

#### Example 22

This example relates to the simultaneous grafting of acrylonitrile and acrylamide to naturally-occurring starch.

20 g (dry weight) of naturally-occurring potato starch were introduced into the reaction vessel together with 100 ml of the acidified distilled water used in Example 8. 25 ml of the initiator solution prepared in Example 19 and 25 ml of purified acrylonitrile monomer were introduced into a section of the dropping funnel. 10 ml of acrylamide monomer were dissolved in 25 ml of distilled water and introduced into the second section of the dropping



funnel. After  $N_2$  had been passed through the contents of both sections of the dropping funnel and the suspension for 30 minutes, the acrylonitrile monomer and the initiator solution were added to the suspension and the acrylamide solution was added to the reaction vessel 5 minutes later. The reaction was allowed to proceed under  $N_2$  for 3 hours. The product was filtered, washed and dried.

43.6 g of dried product were obtained. C, N, H and O analyses of the product showed that in the overall reaction product, on average 39.2% by weight of acrylonitrile and 8.9% by weight of acrylamide had been grafted onto the potato starch substrate.

#### Example 23

This example relates to the simultaneous grafting of acrylonitrile and vinyl acetate to naturally-occurring starch.

20 g (dry weight) of naturally-occurring potato starch were introduced into the reaction vessel together with 100 ml of the acidified water described in Example 8. 25 ml of the initiator solution prepared as described in Example 19, 25 ml of purified acrylonitrile and 10 ml of distilled vinyl acetate monomer were introduced into the dropping funnel. After  $N_2$  has been passed through the contents of the dropping funnel and the suspension for 30 minutes, the aforesaid contents were run into the reaction vessel. The reaction was allowed to proceed under  $N_2$  for 3 hours. The products were filtered and dried.

34.5 g of dry product were obtained. C, H, and O analyses showed that in the overall reaction product, on average 38.6% by weight of acrylonitrile and 4.3% by weight of vinyl acetate had been grafted onto the potato starch substrate.

#### Example 24

This example relates to the simultaneous grafting of methyl acrylate and vinyl acetate to naturally-occurring starch.

7.5 g of potato starch were introduced into the reaction vessel. 25 ml of the initiator solution obtained in Example 17 and 10 ml of purified vinyl acetate were added to the dropping funnel. After  $N_2$  had been passed through the contents of the dropping funnel and the suspension for 30 minutes, the aforesaid content was run into the reaction vessel. The reaction was allowed to proceed under  $N_2$  for 3 hours. The products were then filtered, washed and dried.

#### Example 25

This example relates to the simultaneous grafting of acrylonitrile and styrene to naturally-occurring starch.

20 g (dry weight) of corn starch and 100 ml of acidified water as described in Example 8 were slurried in a reaction vessel which was thermostated at 30 °C. 25 ml of the initiator solution prepared in Example 8, 25 ml of distilled acrylonitrile and 10 ml of distilled styrene were added to the dropping funnel. In all other respects the polymerisation was carried out as described in Example 8. After the reaction, the products were filtered, washed with water and ethanol and dried overnight in a stream of dry air at 60 °C.

42.6 g of product were obtained and analyses showed that in the overall reaction product, a copolymer consisting of on average 30.6% acrylonitrile and 22.1% styrene had been grafted onto the starch substrate.

#### Example 26

This example relates to the simultaneous grafting of acrylonitrile and styrene onto oxidised and cross-linked starch.

The process was carried out under the same conditions as in Example 25, but with the difference that a substrate of oxidised and cross-linked naturally-occurring potato starch was used instead of corn starch.

45.3 g of product were obtained and analyses showed that in the overall reaction product, a copolymer containing on average 35.3% acrylonitrile and 19.8% styrene had been grafted onto the starch derivative.

